Column85

アニオン交換ドーピングの展開(5)

アニオン交換ドーピング(AED)の展開の5回目としてJiら¹⁾の研究を紹介する。ドナー・アクセプ ター(D・A)型のπ-共役系ポリマーを用い、光照射とAEDを組み合わせた系(光励起アシスト分子 ドーピング)ではp-型ドーピングが高効率で起こり高い電気伝導度及と空気中での安定性及び耐 熱性の向上したD・A型導電性高分子を得ている。

1. 光励起アシスト分子ドーピング(PE-MD:photoexcitation-assisted molecular doping)

PE-MDの概念図を Figure 1 に示した。(a)の通常の p-型の化学ドーピングが起こるためにはポ リマーの HOMO 準位がドーパント(酸化剤)の LUMO 準位より浅いことが必要である。しかし、(a) の右図の PE-MD では光照射によりポリマーの HOMO 準位の電子を励起状態準位に上げること によりこのような制約を受けることなくドーピングが可能になる。ポリマー及びドーパント(酸化剤)を 溶解した溶液にさらにイオン中和剤として作用するイオン液体を添加することにより AED も同時に 起こり PE-MD が完結する。なお、ここではイオン液体として酸化剤の 6 倍量の Li-TFSI を用いて いる。ポリマーPDPP4T の HOMO 準位は-5.12 eV でドーパントの F4TCNQ の LUMO 準位は-5.24 eV であるので化学ドーピングが起こる準位ではあるがドーピング効率は低い。それに対し PE-MD 法では高効率のドーピングが可能となる。(b)の左図には光照射なしの場合のケースを、 右図には光照射した場合のケース(PE-MD)を模式的に示した。(c)には用いたポリマーPDPP4T、 ドーパント及びイオン液体の化学式を示した。



Figure 1. PE-MD concept. (a) Principle and (b) schematic diagrams of the molecular p-type doping process for conventional typical doping (left) and PE-MD (right). (c) Chemical structures of the PDPP4T polymer, F4TCNQ dopant, and Li-TFSI salt.

2. PE-MD 法で得られた高ドープ PDPP4T の電気伝導度

Figure 2 の d)に PE-MD 法を適用して得られた PDPP4T の電気伝導度を通常の化学ドーピン グ法の結果と比較して示した。光照射なしの通常の化学ドーピング法で得られた電気伝導度はい ずれの系でも 10⁻¹ S/cm 以下でドーピング効率は低い。一方、光照射するといずれの系でも電気 伝導度が大きく向上し、F4TCNQ では 15 S/cm、F4TCNQ:Li-TFSI 系では 337 S/cm という高い 電気伝導度を示し、ドーピング率向上に AED が有効であることが分かる。Figure 2 の e)及び f)で は、光の照射強度及び波長が PDPP4T の電気伝導度に対するの影響を示した。いずれのケース でも AED を伴う系 (F4TCNQ:Li-TFSI)が高い電気伝導度を示すが、照射強度及び波長にはそ れぞれ閾値及び最適値が存在する。



Figure 2. (d) Electrical conductivity of PDPP4T films doped by F4TCNQ, Li-TFSI, and F4TCNQ:Li-TFSI with (w/) or without (w/o) photoexcitation. Electrical conductivity of PE-MD of PDPP4T films as a function of (e) white light intensity and (f) wavelength.

3. PE-MD で得られた高ドープ PDPP4T の安定性

Figure 3 にドーパントとして FeCl₃ 及び F4TCNQ:Li-TFSI を用いた場合の PDPP4T の電気伝 導度の空気中(a)及び 100 °C(b)での経時変化を示した。いずれのケースでも FeCl₃を用いた化学 ドーピング法より PE-MD 法で得られた PDPP4T の方が安定であった。



Figure 3. Plot of electrical conductivity changes in air (a) and thermal treatment time at 100 $^{\circ}$ C (b) versus time of PDPP4T films doped with F4TCNQ:Li-TFSI by PE-MD and doped with FeCl₃ by traditional immersing doping.

4. PE-MD の機構

原報を参照して下さい。

5. PE-MD 法の展開

5.1 光レジスト

Figure 4 に光パターニングの一例を示した。PVDF-HFPとF4TCNQ-LiTFSIを溶解させた溶液 をスピンコート法で PDPP4T フィルム上に塗布する。マスクを通して光照射し次いで、剥離しやす い PVDF-HFP フィルムを取り除くことにより、PDPP4T 表面に 1 µm オーダーの線幅の電気伝導 度が 106 S/cm の導電パターンを描くことが出来る。PVDF-HFP 固体中でもドーパント及びイオン 中和剤は PDPP4T フィルムへ移行している。



Figure 4. Photopatterning of doped PDPP4T through PE-MD.

5.2 光電変換材料

PE-MD 法で得られた高導電 PDPP4T はパワーファクターが 226 μW/MK² で性能指数(*ZT*)は 0.18 と非常に高い値を示すことから、熱電変換材料として有望である。

文 献

¹⁾ Z. Ji et al., Photoexcitation–Assisted Molecular Doping for High–Performance Polymeric Thermoelectric Materials, *JACS Au* 204, **4**, 3884

以上 HPのトップへ:<u>https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/</u>